

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C10L 1/00, C10M 171/00, C10L 3/00, G01N 31/22, 33/28, C10L 1/18, 1/22</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/00271</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. Januar 1996 (04.01.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP95/02330		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 16. Juni 1995 (16.06.95)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> MI94A001320 24. Juni 1994 (24.06.94) IT		<b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF ITALIA S.P.A. [IT/IT]; Via Marconato, 8, I-20031 Cesano Maderno (IT).			
<b>(72) Erfinder; und</b>			
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> RABACCHI, Silvana [IT/IT]; Via San Vitale, 132, I-20038 Seregno (IT). SARTO, Virginio [IT/IT]; Piazza Sandro Pertini, 16, I-20043 Arcore (IT). PISCITELLI, Francesco [IT/IT]; Via Torquato Tasso, 22/24, I-20020 Solaro (IT).			
<b>(74) Anwälte:</b> KARG, Jochen usw.; BASF Aktiengesellschaft, D- 67056 Ludwigshafen (DE).			
<b>(54) Title:</b> USE OF CARBONYL COMPOUNDS FOR MARKING HYDROCARBONS			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON CARBONYLVERBINDUNGEN ZUM MARKIEREN VON KOHLENWASSERSTOFFEN			
<b>(57) Abstract</b>  The invention concerns the use of $\beta$ -dicarbonyl or aromatic ortho-hydroxycarbonyl compounds to mark hydrocarbons, as well as hydrocarbons containing $\beta$ -dicarbonyl or aromatic ortho-hydroxycarbonyl compounds as markers and a method of assaying $\beta$ -dicarbonyl or aromatic ortho-hydroxycarbonyl compounds in hydrocarbons.			
<b>(57) Zusammenfassung</b>  Verwendung von $\beta$ -Dicarbonyl- oder aromatischen ortho-Hydroxycarbonylverbindungen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen, Kohlenwasserstoffe enthaltend $\beta$ -Dicarbonyl- oder aromatische ortho-Hydroxycarbonylverbindungen als Markierungsmittel, sowie ein Verfahren zum Nachweis von $\beta$ -Dicarbonyl- oder aromatischen ortho-Hydroxycarbonylverbindungen in Kohlenwasserstoffen.			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von Carbonylverbindungen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Carbonylverbindungen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen, Kohlenwasserstoffe, enthaltend Carbonylverbindungen als Markierungsmittel, sowie ein Verfahren zum Nachweis von Carbonylverbindungen in Kohlenwasserstoffen.

Die Markierung von Kohlenwasserstoffen, z.B. Produkte aus der Raffinierung von Erdöl, wird in der Regel aus steuerlichen Gründen vorgenommen, da ein und dasselbe Produkt, je nach Anwendungszweck, verschieden besteuert werden kann. Beispielsweise wird in der Regel Heizöl markiert, da es wesentlich weniger besteuert wird als das seiner Zusammensetzung nach identische Dieselöl.

Geeignete Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe sollten insbesondere

- eine ausreichende Beständigkeit unter den üblichen Anwendungsbedingungen aufweisen,
- keine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Brennstoffes oder des Lösemittels bewirken,
- eine ausreichende Stabilität aufweisen, die ihre Anwendung auch in Form von hochkonzentrierten Lösungen ermöglichen,
- durch einfache chemische oder physikalische Methoden aus dem markierten Medium abtrennbar sein,
- schon in geringen Mengen anwendbar sein,
- durch einfache, schnelle und empfindliche Nachweismethoden detektierbar sein und
- toxikologisch unbedenklich sein.

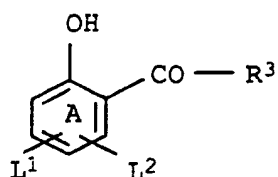
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Markierungsmittel für flüssige oder durch Verdichtung verflüssigbare Kohlenwasserstoffe bereitzustellen. Solche Markierungsmittel sollten leicht verfügbar sein und das obengenannte Eigenschaftsprofil aufweisen.

2

Es wurde nun gefunden, daß sich Carbonylverbindungen der Formel



5



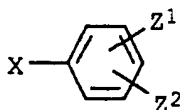
(II),

10

worin

$R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder einen Rest der Formel

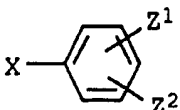
15



20 in der X für eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Imino und  $Z^1$  und  $Z^2$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen stehen,

$R^2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder einen Rest der Formel

25



30 worin X,  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

$R^3$  Wasserstoff, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und

35  $L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen bedeuten und

der Ring A benzoanelliert sein kann, vorteilhaft zum Markieren von Kohlenwasserstoffen eignen.

40 Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $Z^1$  und  $Z^2$  sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

45

## 3

Reste  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $Z^1$  und  $Z^2$  sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy.

- 5 Reste  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $Z^1$  und  $Z^2$  sind weiterhin z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

- Unter Markierung im erfindungsgemäßen Sinn ist ein Zusatz der Carbonylverbindungen der Formel I und/oder II zu Kohlenwasser-
- 10 stoffen zu verstehen, wobei die Kohlenwasserstoffe dadurch für das menschliche Auge nicht sichtbar verändert sind, aber die Carbonylverbindungen der Formel I und/oder II durch die hier näher beschriebenen Nachweismethoden leicht und deutlich sichtbar detektierbar sind.

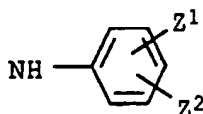
- 15 Unter Kohlenwasserstoffen im erfindungsgemäßen Sinn sind im allgemeinen Produkte zu verstehen, wie sie bei der Raffinierung von Erdöl anfallen. Dies sind z.B. Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol,
- 20 Tetralin, Decalin oder Dimethylnaphthalin. Insbesondere sind dies Mineralöle, beispielsweise Treibstoffe, wie Benzin, Kerosin oder Dieselöl, oder Öle, wie Heizöl oder Motorenöl.

- Weiterhin sind darunter auch Produkte zu verstehen, wie sie bei
- 25 der Aufarbeitung von bestimmten Pflanzentypen, z.B. Raps oder Sonnenblumen, anfallen. Solche Produkte sind auch unter dem Begriff "Bio-Diesel" bekannt.

- Die Kohlenwasserstoffe liegen im allgemeinen unter Normal-
- 30 bedingungen in flüssigem Aggregatzustand vor oder sie liegen in gasförmigem Aggregatzustand vor und sind, z.B. durch Verdichtung, verflüssigbar, z.B. Flüssiggas, wie Propan oder Butan.

- Es versteht sich, daß die Carbonylverbindungen der Formeln I und
- 35 II nicht ausschließlich für die Markierung von Kohlenwasserstoffen verwendet werden können. Mit ähnlichem Erfolg können sie auch zur Markierung von anderen organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

- 40 Bevorzugt verwendet man Carbonylverbindungen der Formel I, in der  $R^1$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder einen Rest der Formel



worin  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, und  $R^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, als Markierungsmittel.

Weiterhin bevorzugt verwendet man Carbonylverbindungen der Formel II, in der  $R^3$  Wasserstoff, Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, dabei insbesondere Wasserstoff oder Hydroxy, und  $L^1$  und  $L^2$  jeweils Wasserstoff bedeuten und der Ring A nicht benzoanelliert ist, als Markierungsmittel.

10 Besonders bevorzugt verwendet man Carbonylverbindungen der Formel I, in der  $R^1$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und  $R^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, als Markierungsmittel.

Von besonderer Bedeutung ist, die Verwendung von Carbonylverbindungen der Formel I, in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander jeweils  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten, als Markierungsmittel.

Zum Markieren der Kohlenwasserstoffe werden die Carbonylverbindungen der Formel I und/oder II entweder in Substanz oder in Form von Lösungen angewandt. Als Lösungsmittel eignen sich organische Lösungsmittel. Vorzugsweise kommen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Dodecylbenzol, Diisopropylnaphthalin oder ein Gemisch höherer Aromaten, das unter dem Namen Shellsol<sup>®</sup> AB (Fa. Shell) handelsüblich ist, zur Anwendung. Im allgemeinen wählt man dabei eine Konzentration an Carbonylverbindung von 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Es können auch noch weitere Cosolventien, z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol oder Cyclohexanol, Glykole, wie Butylethylenglykol oder Methylpropylenglykol, Amine, wie Triethylamin, Diisooctylamin, Dicyclohexylamin, Anilin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, Toluidin oder Xylidin, Alkanolamine, wie 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Ketone, wie Diethylketon oder Cyclohexanon, Lactone, wie  $\gamma$ -Butyrolacton, Carbonate, wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, Phenole, wie t-Butylphenol oder Nonylphenol, Ester, wie Phthalsäuremethylester, Phthalsäureethylester, Phthalsäure-(2-ethylhexyl)ester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester oder Essigsäurecyclohexylester, Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, oder deren Mischungen verwendet werden.

## 5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kohlenwasserstoffe, enthaltend eine oder mehrere Carbonylverbindungen der Formel I und/oder II als Markierungsmittel.

- 5 Bevorzugt weisen die Kohlenwasserstoffe dabei einen Gehalt von 5 bis 1000 ppm, insbesondere 10 bis 1000 ppm, an Markierungsmittel auf. Besonders hervorzuheben ist dabei ein Gehalt von 10 bis 500 ppm, insbesondere 50 bis 100 ppm.
- 10 In der Praxis ist es zweckmäßig, eher größere Mengen an Markierungsmittel anzuwenden, damit die Prüfung des markierten Kohlenwasserstoffs auf jeden Fall noch eine positive Reaktion ergibt, insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Verdünnung des Kohlenwasserstoffs im Fall eines Betruges.
- 15 Neben den Carbonylverbindungen der Formel I und/oder II können die Kohlenwasserstoffe noch weitere an sich bekannte Markierungs- oder Denaturierungsmittel, wie Furfurol oder C.I. Solvent Red 198, enthalten.
- 20 Es wurde weiterhin gefunden, daß sich die Carbonylverbindungen der obengenannten Formeln I und/oder II in Kohlenwasserstoffen vorteilhaft nachweisen lassen, wenn man die Kohlenwasserstoffe mit einer wäßrig-alkoholischen oder wäßrig-acetonischen Lösung
- 25 eines Eisen(III)salzes behandelt.
- Geeignete Eisen(III)salze sind z.B. Eisen(III)halogenide, wie Eisen(III)chlorid oder Eisen(III)bromid, Eisen(III)sulfat, Eisen(III)nitrat oder Eisen(III)acetat. Die Verwendung von
- 30 Eisen(III)chlorid ist bevorzugt.
- Die Eisen(III)salze werden in einer wäßrig-alkoholischen oder wäßrig-acetonischen Lösung angewandt. Die Verwendung einer wäßrig-alkoholischen Lösung ist bevorzugt.
- 35 Geeignete Alkohole für die Zubereitung der wäßrig-alkoholischen Lösung sind z.B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol. Die Verwendung von Methanol oder Ethanol ist bevorzugt, wobei die Anwendung von Methanol besonders hervorzuheben ist.
- 40 Jeweils bezogen auf das Gewicht der Reagenzlösung, weisen geeignete Reagenzlösungen im allgemeinen einen Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-%, Eisen(III)salze, 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, eines Alkohols oder
- 45 Aceton und 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%,

Wasser auf, wobei die Gesamtsumme der Bestandteile selbstverständlich 100 Gew.-% ergibt.

Bei der Untersuchung von Kohlenwasserstoffen, die unter Normalbedingungen in flüssigem Aggregatzustand vorliegen, erfolgt der Nachweis in der Regel so, daß man ca. 20 ml markierten Kohlenwasserstoff mit ca. 2 ml Reagenzlösung für ca. 15 bis 20 Sekunden kräftig schüttelt.

- 10 Danach läßt man die Phase trennen. In Gegenwart der Carbonylverbindungen der Formel I und/oder II weist die untere wäßrige Phase eine rote oder violett-braune Farbe auf. Die Farbe ist dabei abhängig von der Art des Markierungsmittels.
- 15 Der Gehalt an Markierungsmittel kann dabei nach an sich bekannten Methoden, z.B. mittels spektroskopischer Methoden, bestimmt werden.

- Bei der Untersuchung von Kohlenwasserstoffen, die unter Normalbedingungen in gasförmigem Aggregatzustand vorliegen, jedoch durch Verdichtung verflüssigt worden sind, erfolgt der Nachweis in der Regel so, daß man in einem geeigneten Behälter, z.B. einem Reagenzglas, 1 bis 2 ml Reagenzlösung vorlegt und dann aus einer Gasflasche, die den verflüssigten Kohlenwasserstoff enthält, für ca. 15 bis 30 Sekunden, den verflüssigten Kohlenwasserstoff abläßt und in dem Behälter sammelt. Es ist dabei vorteilhaft, den Kohlenwasserstoff aus der liegenden Flasche austreten zu lassen, da er in diesem Fall in der Regel noch in flüssigem Aggregatzustand austritt. Dann läßt man den verflüssigten Kohlenwasserstoff verdunsten. In Gegenwart der Carbonylverbindungen der Formel I und/oder II weist die Reagenzlösung dann eine rote oder violett-braune Farbe auf.

- Die erfindungsgemäß anzuwendenden Carbonylverbindungen der Formel I oder II weisen das eingangs bezeichnete vorteilhafte Eigenschaftsprofil auf. Sie sind leicht verfügbar und mit anderen Zusatzstoffen gut verträglich, die in den zu markierenden Kohlenwasserstoffen enthalten sein können, z.B. Hilfsmittel oder andere Markierungs- oder Denaturierungsmittel.

40

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

45



## Beispiel 1

Flüssiggas (Butan) in Flaschen, markiert mit Acetylaceton in einer Konzentration von 50 ppm

5

Aus dem Flaschenhahn ließ man das Butan für 20 sec bei liegender Flasche austreten, damit es in flüssiger Form austritt. Dann wurden 20 ml des Kohlenwasserstoff in einem Reagenzglas mit 2 ml des folgenden Reagens vermischt:

10

0,1 g Eisen(III)chlorid gelöst in  
20 ml Wasser und  
80 ml Methanol

15 Nach 20 sec war das Flüssiggas völlig verdunstet und das Reagens wies eine rote Färbung auf.

In analoger Weise verhält sich markiertes Propan.

## 20 Beispiel 2 (Vergleich)

Beispiel 1 wurde mit nicht markiertem Flüssiggas durchgeführt. Das Reagens wies eine gelbe Farbe auf.

## 25 Beispiel 3

Flüssiggas Propan in Flaschen, markiert mit Salicylsäure in einer Konzentration von 50 ppm

30 Der in Beispiel 1 beschriebene Test wurde wiederholt. Das Reagens wies eine deutliche violette Färbung auf.

In analoger Weise verhält sich markiertes Butan.

## 35 Beispiel 4

20 ml Dieselöl, markiert mit 50 ppm Acetylaceton, wurden in einem Scheidetrichter vorgelegt. Dann setzte man 2 ml des in Beispiel 1 beschriebenen Reagens zu und schüttelte die Mischung 20 sec kräftig. Man ließ dann absitzen. Nach 5 min trennten sich die Phasen. Die untere wäßrige Phase wies eine deutliche rote Färbung auf.

## Beispiel 5

1 ml des markierten Dieselöls aus Beispiel 4 wurde mit 9 ml nicht markiertem Dieselöl verdünnt. Das in Beispiel 4 beschriebene Verfahren wurde mit dieser Mischung wiederholt. Die untere wäßrige Phase wies eine schwach rote Färbung auf.

## Beispiel 6 (Vergleich)

10 Das in Beispiel 4 beschriebene Verfahren wurde mit 20 ml nicht markiertem Dieselöl durchgeführt. Die untere wäßrige Phase blieb gelb.

## Beispiel 7

15

20 ml Dieselöl, markiert mit 50 ppm Salicylsäure, wurden in einem Scheidetrichter vorgelegt. Dann setzte man 2 ml des in Beispiel 1 beschriebenen Reagens zu und schüttelte die Mischung 20 sec kräftig. Man ließ dann absitzen. Nach 5 min trennten sich die Phasen.

20 Die untere wäßrige Phase war deutlich violett gefärbt.

In analoger Weise wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Beispiele durchgeführt.

25

Beispiel Nr.	Markierungsmittel	Kohlenwasserstoff	Konzentration [ppm]	Reaktion Farbe
8	Acetyl-aceton	Flüssiggas (Butan)	50	Rot
30 9	Acetyl-aceton	Flüssiggas*) (Butan)	30	Rot
10	Acetyl-aceton	Bleifreies Benzin	50	Rot
35 11	Acetyl-aceton	Superbenzin**)	50	Rot
12	Acetyl-aceton	Dieselöl	50	Rot
13	Acetyl-aceton	Dieselöl	5	Rosa
40 14	Acetessigsäuremethylester	Flüssiggas	50	Rot
15	Acetessigsäuremethylester	Dieselöl	500	Rot
45 16	Acetessigsäuremethylester	Bleifreies Benzin	500	Rot

	Beispiel Nr.	Markie- rungsmittel	Kohlen- wasserstoff	Konzen- tration [ppm]	Reaktion Farbe
5	17	Acetessig- säureethyl- ester	Bleifreies Benzin	500	Rot
	18	Acetessig- säureethyl- ester	Dieselöl	500	Rot
10	19	Acetessig- säurebutyl- ester	Bleifreies Benzin	500	Rot
	20	Acetessig- säurebutyl- ester	Dieselöl	500	Rot
15	21	Acetessig- säure-N- (3-methyl- phenyl)amid	Bleifreies Benzin	100	Braun
20	22	Acetessig- säure-N- (3-methyl- phenyl)amid	Dieselöl	100	Braun
	23	Salicyl- säure	Flüssiggas (Butan)	50	Violett
25	24	Salicyl- säure	Superben- zin**)	50	Violett
	25	Salicyl- säure	Dieselöl	50	Violett
	26	Salicyl- säure	Bleifreies Benzin	500	Violett
30	27	Salicyl- aldehyd	Dieselöl	100	Violett

\*) enthielt zusätzlich 10 ppm Furfurol

\*\*) enthielt zusätzlich 20 ppm C.I. Solvent Red 198

35

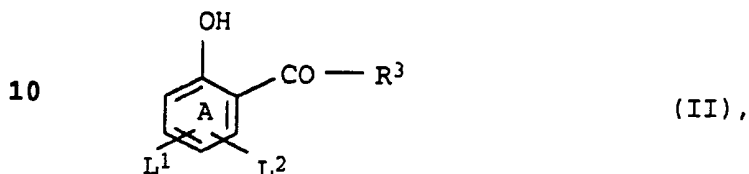
40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von Carbonylverbindungen der Formel

5



worin

15

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder einen Rest der Formel



in der X für eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Imino und Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen stehen,

25

R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder einen Rest der Formel



worin X, Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

35 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen bedeuten und

40

der Ring A benzoannelliert sein kann,

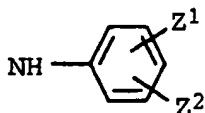
zum Markieren von Kohlenwasserstoffen.

45

## 11

2. Verwendung von Carbonylverbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder einen Rest der Formel

5



- 10 worin  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen, und  $R^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

3. Verwendung von Carbonylverbindungen der Formel II nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^3$  Wasserstoff, Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, und  $L^1$  und  $L^2$  jeweils Wasserstoff  
15 bedeuten und der Ring A nicht benzoannelliert ist.

4. Verwendung von Carbonylverbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und  $R^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

20

5. Verwendung von Carbonylverbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander jeweils  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

- 25 6. Kohlenwasserstoffe, enthaltend eine oder mehrere Carbonylverbindungen gemäß Anspruch 1 als Markierungsmittel.

7. Kohlenwasserstoffe enthaltend 5 bis 1000 ppm einer oder mehrerer Carbonylverbindungen gemäß Anspruch 1 als Markierungsmittel.  
30

8. Verfahren zum Nachweis von Carbonylverbindungen der Formeln I und/oder II gemäß Anspruch 1 in Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenwasserstoffe mit einer wäßrig-alkoholischen oder wäßrig-acetonischen Lösung eines Eisen(III)salzes behandelt.  
35

40

45

Verwendung von Carbonylverbindungen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen

## 5 Zusammenfassung

Verwendung von  $\beta$ -Dicarbonyl- oder aromatischen ortho-Hydroxycarbonylverbindungen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen, Kohlenwasserstoffe enthaltend  $\beta$ -Dicarbonyl- oder aromatische  
10 ortho-Hydroxycarbonylverbindungen als Markierungsmittel, sowie ein Verfahren zum Nachweis von  $\beta$ -Dicarbonyl- oder aromatischen ortho-Hydroxycarbonylverbindungen in Kohlenwasserstoffen.

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No  
PCT/EP 95/02330

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10L1/00 C10M171/00 C10L3/00 G01N31/22 G01N33/28  
C10L1/18 C10L1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10L C10M G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 327 163 (SHELL) 9 August 1989 see page 3, line 19 - page 4, line 25 ---	1,3,6-8
Y	US,A,3 508 875 (SANDIFORD) 28 April 1970 see the whole document ---	1,3,6-8
Y	WINDHOLZ ET AL. 'THE MERCK INDEX' 1976, MERCK & CO., RAHWAY, N.J., U.S.A. see page 1056, column 2, paragraph 7932 ---	1,3,6-8
X	GB,A,287 192 (BRITISH DYESTUFFS CORP.) 12 April 1928 see page 2, column 2 - page 3, column 3 ---	1,2,4-7
X	DE,A,21 11 370 (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI) 23 September 1971 see claim 2 ---	1,3
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 1995

Date of mailing of the international search report

27-09-1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/95/02330

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 650 606 (AUSSEDAT-REY) 8 February 1991 see page 7, line 2 - line 5; claim 1 ---	1,6
A	GB,A,473 653 (GEORGE WILLIAM JOHNSON) 11 November 1937 see page 2, line 17 - line 22 ---	1-8
A	EP,A,0 565 715 (YOSHIBI CO.) 20 October 1993 see the whole document ---	1-8
A	EP,A,0 310 319 (ACNA CHIMICA ORGANICA) 5 April 1989 see the whole document ---	1-8
A	WO,A,93 16149 (B.A.S.F. ITALIA) 19 August 1993 see the whole document ---	1-8
A	US,A,2 205 408 (HOPFF ET AL.) 25 June 1940 see the whole document -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No  
PCT/EP 95/02330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-327163	09-08-89	AT-T- 121192 AU-B- 2894689 DE-D- 68922123 HU-A- 66852 JP-A- 1227059 OA-A- 9230 PT-B- 89572 TR-A- 25397 US-A- 5429952	15-04-95 03-08-89 18-05-95 30-01-95 11-09-89 30-06-92 31-01-94 01-03-93 04-07-95
US-A-3508875	28-04-70	NONE	
GB-A-287192		NONE	
DE-A-2111370	23-09-71	BE-A- 764123 FR-A, B 2182577 GB-A- 1353666 NL-A- 7103060 US-A- 3734857	13-09-71 14-12-73 22-05-74 14-09-71 22-05-73
FR-A-2650606	08-02-91	GB-A, B 2235157 IT-B- 1242789 US-A- 5123999	27-02-91 18-05-94 23-06-92
GB-A-473653		NONE	
EP-A-565715	20-10-93	JP-A- 4008798 WO-A- 9308245	13-01-92 29-04-93
EP-A-310319	05-04-89	DE-A- 3870129	21-05-92
WO-A-9316149	19-08-93	DE-D- 59300463 EP-A- 0626992	14-09-95 07-12-94
US-A-2205408	25-06-40	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen  
PCT/95/02330

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C10L1/00 C10M171/00 C10L3/00 G01N31/22 G01N33/28  
C10L1/18 C10L1/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10L C10M G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 327 163 (SHELL) 9.August 1989 siehe Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 25 ---	1,3,6-8
Y	US,A,3 508 875 (SANDIFORD) 28.April 1970 siehe das ganze Dokument ---	1,3,6-8
Y	WINDHOLZ ET AL. 'THE MERCK INDEX' 1976, MERCK & CO., RAHWAY, N.J., U.S.A. siehe Seite 1056, Spalte 2, Absatz 7932 ---	1,3,6-8
X	GB,A,287 192 (BRITISH DYESTUFFS CORP.) 12.April 1928 siehe Seite 2, Spalte 2 - Seite 3, Spalte 3 --- -/--	1,2,4-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27 -09- 1995

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De La Morinerie, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Intz      Aktenzeichen  
 PCT/EP 95/02330

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,21 11 370 (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI) 23.September 1971 siehe Anspruch 2 ---	1,3
X	FR,A,2 650 606 (AUSSEDAT-REY) 8.Februar 1991 siehe Seite 7, Zeile 2 - Zeile 5; Anspruch 1 ---	1,6
A	GB,A,473 653 (GEORGE WILLIAM JOHNSON) 11.November 1937 siehe Seite 2, Zeile 17 - Zeile 22 ---	1-8
A	EP,A,0 565 715 (YOSHIBI CO.) 20.Oktober 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP,A,0 310 319 (ACNA CHIMICA ORGANICA) 5.April 1989 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	WO,A,93 16149 (B.A.S.F. ITALIA) 19.August 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	US,A,2 205 408 (HOPFF ET AL.) 25.Juni 1940 siehe das ganze Dokument -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT 95/02330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-327163	09-08-89	AT-T- 121192	15-04-95
		AU-B- 2894689	03-08-89
		DE-D- 68922123	18-05-95
		HU-A- 66852	30-01-95
		JP-A- 1227059	11-09-89
		OA-A- 9230	30-06-92
		PT-B- 89572	31-01-94
		TR-A- 25397	01-03-93
US-A- 5429952	04-07-95		
-----			
US-A-3508875	28-04-70	KEINE	
-----			
GB-A-287192		KEINE	
-----			
DE-A-2111370	23-09-71	BE-A- 764123	13-09-71
		FR-A, B 2182577	14-12-73
		GB-A- 1353666	22-05-74
		NL-A- 7103060	14-09-71
		US-A- 3734857	22-05-73
-----			
FR-A-2650606	08-02-91	GB-A, B 2235157	27-02-91
		IT-B- 1242789	18-05-94
		US-A- 5123999	23-06-92
-----			
GB-A-473653		KEINE	
-----			
EP-A-565715	20-10-93	JP-A- 4008798	13-01-92
		WO-A- 9308245	29-04-93
-----			
EP-A-310319	05-04-89	DE-A- 3870129	21-05-92
-----			
WO-A-9316149	19-08-93	DE-D- 59300463	14-09-95
		EP-A- 0626992	07-12-94
-----			
US-A-2205408	25-06-40	KEINE	
-----			